

**ВИНОКУРОВ ЮРИЙ ВАЛЕНТИНОВИЧ**

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ  
ПРОИЗВОДСТВА СТАБИЛИЗАТОРА КАУЧУКОВ И РЕЗИН N-2-  
ЭТИЛГЕКСИЛ-N'-ФЕНИЛ-*n*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА**

05.17.04 - Технология органических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой  
степени кандидата технических наук

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова» и Открытом акционерном обществе «Химпром» (г. Новочебоксарск).

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Кольцов Николай Иванович

Официальные оппоненты: Ахмедьянова Раиса Ахтямовна, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (г. Казань), профессор кафедры технологии синтетического каучука

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ



Нафикова Райля Фаатовна, доктор технических наук, Открытое акционерное общество «Каустик» (г. Стерлитамак), заведующая лабораторией технологии и переработки ПВХ Инженерно-производственного центра

Ведущая организация: Воронежский филиал федерального государственного унитарного предприятия "Научно-исследовательский институт синтетического каучука", г. Воронеж

Защита состоится «28» ноябре 2012 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 в ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул.К. Маркса, д. 68, корп. «А», зал заседаний Ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского национального исследовательского технологического университета.

Автореферат разослан «18 октября» 2012 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

*Черезова*

Черезова  
Елена Николаевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Предметом диссертационной работы является разработка технологии промышленного синтеза N-2-этилгексил-N'-фенил-*n*-фенилендиамин (8ПФДА), являющегося антиоксидантом (АО) каучука СКИ-3, более эффективным, чем его аналог С-789, производившийся с использованием смесевой фракции синтетических жирных спиртов, которая перестала производиться в России по экологическим причинам. Жидкий и удобный в промышленном применении 8ПФДА является эффективным заменителем дорогого и нетехнологичного зарубежного твердого АО N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамин (ДФФД) и ряда жидких зарубежных аналогов (Сантофлекса 134, Флексона 11Л, Дусантокса Л). На момент постановки данной работы производство 8ПФДА под названием АО С-789 велось ОАО «НИИХИМПолимер» по старой технологии с перерасходом сырья - 2-этилгексанола (2-ЭГС), повышенными энергозатратами и низкой производительностью. С середины 2000-х гг. производство и продажи каучуков в России стали неуклонно расти с увеличением доли экспорта. С того же времени началось расширение использования 8ПФДА не только в производстве крупнотоннажного СКИ-3, но и в новом каучуке растворной полимеризации ДССК (ОАО «Воронежсинтезкаучук») для производства нового поколения безопасных, топливосберегающих шин. В связи с этим совершенствование технологии производства 8ПФДА и расширение областей его применения является актуальной проблемой.

Не менее актуальна проблема создания отечественной технологии ключевого компонента синтеза 8ПФДА – 4-аминодифениламина (4-АДФА). Единственный его отечественный производитель Кемеровское ОАО «Азот», прекратило в 2006 г. выпуск 4-АДФА – полупродукта стабилизатора резин Диафена ФП из-за огромного количества твердых не утилизируемых отходов (до 3 тонн на тонну целевого продукта), выбросов и сточных вод, а также устаревшей технологии. Революционный скачок в технологии 4-АДФА был совершен в начале 1990-х гг. фирмой Монсанто, которая запатентовала безотходный способ получения 4-АДФА путем прямой конденсации анилина и нитробензола с использованием катализатора - сильного органического основания (гидроокиси тетраметиламмония), с последующим гидрированием полупродуктов. Реализация этой технологии в России требует больших материальных затрат. Поэтому разработка технологии получения 4-АДФА, отличающейся от технологии фирмы Монсанто, является актуальной проблемой для России.

**Цель работы.** Разработка современной технологии промышленного синтеза АО 8ПФДА для каучуков, направленной на повышение чистоты и выхода целевого продукта, а также получение порошковых композиций на основе 8ПФДА для резиновых технических изделий и шин.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработка новой технологии регенерации гидроокиси тетраметиламмония (ГТМА) – катализатора реакции конденсации анилина с нитробензолом в процессе получения 4-АДФА;

- определение оптимальных условий проведения стадии алкилирования 4-АДФА 2-ЭГС с получением минимального количества побочного продукта - 2-этилгексаноата калия и выделения 8ПФДА;
- разработка способа утилизации 2-этилгексаноата калия с выделением товарного продукта – 2-этилгексановой кислоты (2-ЭГК);
- исследование эффективности 8ПФДА в качестве антиоксиданта в каучуке СКИ-3;
- разработка порошковых композиций 8ПФДА, изучение их эффективности в качестве стабилизаторов в резинах для шин и РТИ.

#### **Научная новизна.**

Впервые разработан синтез 8ПФДА методом струйного дозирования калиевым алкоголятом 2-ЭГС 4-аминодифениламина, позволяющим в 1,5 раза сократить длительность процесса по сравнению с режимом разовой загрузки всех реагентов. Разработан способ выделения 8ПФДА с высокой чистотой из продуктов алкилирования 4-АДФА путем водной отмывки побочного продукта - 2-этилгексаноата калия и его превращения в 2-ЭГК. Предложен малоотходный синтез 4-АДФА на основе анилина и нитробензола с использованием в качестве катализатора ГТМА и химический способ регенерации ГТМА.

**Практическая значимость работы.** Разработана энерго- и ресурсосберегающая технология получения широко используемого в производстве каучуков СКИ-3 и ДССК стабилизатора 8ПФДА, обеспечивающая высокую его чистоту (97-98%) и выход (98%), при минимальном расходе сырья и полной утилизации побочного продукта 2-этилгексаноата калия в 2-ЭГК. Разработана малоотходная технология процесса получения ключевого сырья для производства 8ПФДА - 4-АДФА и промышленный способ химической регенерации катализатора этого процесса – ГТМА. Предложена принципиальная схема процесса получения 8ПФДА и принципиальная технологическая схема получения 4-АДФА, рассчитаны материальные балансы основных стадий получения 8ПФДА и конденсации анилина с нитробензолом, определены расходные нормы сырья. Показана высокая эффективность использования 8ПФДА по сравнению с импортными АО для СКИ-3. Разработаны порошковые композиции 8ПФДА с минеральными наполнителями в качестве стабилизаторов резин для РТИ и шин.

Разработанная технология получения 8ПФДА внедрена в производство на ОАО «Химпром» (г. Новочебоксарск). 8ПФДА, производимый под торговой маркой Новантокс 8ПФДА, прошел успешные испытания на заводах СК, В настоящее время на его основе ежегодно выпускается более 400 тысяч тонн каучука СКИ-3 (ОАО «Нижекамскнефтехим», ОАО «Синтез-Каучук», г. Стерлитамак, ООО «Тольяттикаучук»), и растворного каучука ДССК (ОАО «Воронежсинтезкаучук»). Порошковые композиции 8ПФДА внедрены в производство резиновых изделий на ОАО «Чебоксарское ПО им. В.И. Чапаева» и проходят опытно-промышленные испытания в производстве шин на «ОАО «Кордиант».

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на: XI - XV Международных научно-практических конференциях «Резиновая промышленность.

ИЗДАНИЕ  
ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ИЗДАТЕЛЬСТВО

Сырье, материалы, технологии» (Москва, 2005 - 2009); Всероссийской рабочей химической конференции «Бутлеровское наследие-2011» (Казань, 2011).

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликованы 6 статей (в том числе 4 статьи по перечню ВАК), 5 патентов и 5 тезисов докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 3-х глав (обзор литературы, объекты и методы исследования, результаты и их обсуждение), выводов и приложения. Работа изложена на 159 страницах, содержит 9 рисунков, 20 таблиц и список литературы из 100 ссылок.

Выражаю глубокую признательность и благодарность к.х.н. Кавуну Семену Моисеевичу за научные консультации, ценные советы при выполнении и обсуждении работы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснованы актуальность, новизна, практическая значимость работы, определены цель и задачи исследования.

В **первой главе** подробно рассмотрены имеющиеся литературные данные о современном ассортименте АО, механизме их действия в каучуках и резинах, способах синтеза АО и синтеза их ключевого сырья – 4-АДФА, подробно проанализированы способы получения 8ПФДА.

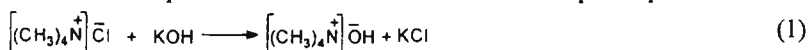
Во **второй главе** охарактеризованы объекты исследования: антиоксидант каучуков 8ПФДА, сырье для его синтеза 4-АДФА, разработанные автором порошковые композиции 8ПФДА-П с минеральными наполнителями; рассмотрены экспериментальные методы, включая методы синтеза и идентификации целевых и промежуточных продуктов изучаемых реакций, в число которых вошли: хроматомасс-спектрометрия (ХМС), ИК-спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), высокоскоростная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), тонкослойная хроматография, потенциометрическое титрование, специально разработанные методы исследования стабильности порошковых композиций 8ПФДА, методы оценки эффективности действия 8ПФДА в качестве АО каучука СКИ-3 и его порошковых композиций в качестве стабилизатора резин.

**Третья глава** содержит основные результаты исследований и их обсуждение.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

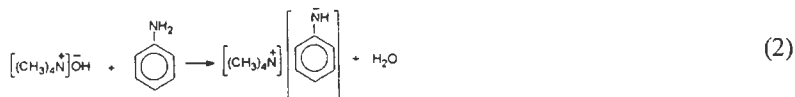
### 1. Получение 4-АДФА конденсацией анилина с нитробензолом

Для получения 4-АДФА конденсацией анилина и нитробензола в качестве катализатора используют сильное органическое основание – гидроокись тетраметиламмония (ГТМА), которое по зарубежным технологиям получают электролизом тетраметиламмоний хлорида (ТМАХ) с большими энергозатратами. Мы использовали простой химический метод получения ГТМА обработкой ТМАХ эквимолярным количеством 50%-ного водного раствора КОН:

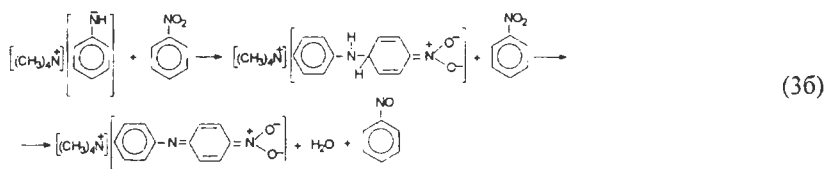
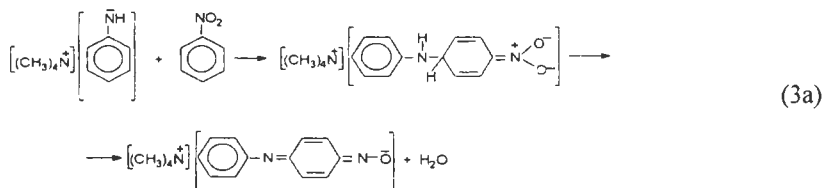


К водному раствору ГТМА добавляли анилин при мольном соотношении 1 : 4,8 с последующей отгонкой азеотропа воды с анилином (до полного отсутствия

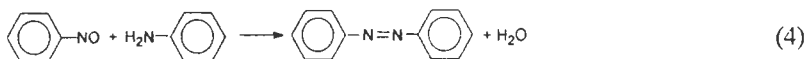
воды) для получения соли анилида тетраметиламмония (анилид ТМА), в которой анилид-анион является активным агентом нуклеофильного замещения атома водорода в ароматическом ядре нитробензола:



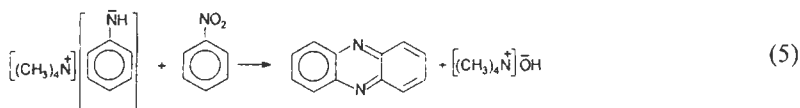
Отогнанный анилин отделяли и возвращали в процесс. К раствору в анилине анилида ТМА постепенно приливали нитробензол (до мольного 1,25 : 1,0), и получали ТМА соли 4-нитрозо-ДФА и 4-нитро-ДФА:



и побочные продукты:  
азобензол :

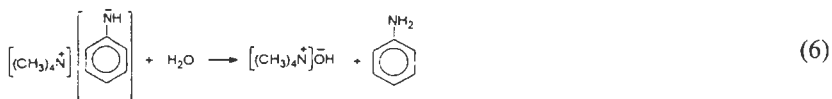


феназин :



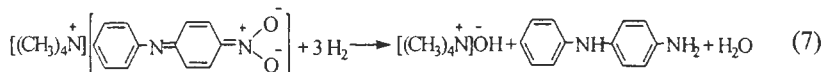
Процесс вели при непрерывной подаче воздуха на поверхность реакционной массы и отгонке азеотропа анилина с водой до отсутствия следов нитробензола в реакционной массе. Образование 4-нитро- и 4-нитрозо-ДФА, а также побочных продуктов – азобензола и феназина было подтверждено методом масс-спектрометрии.

По разработанной нами технологии для выделения из реакционной массы катализатора ГТМА в неё добавляли воду. При этом идет гидролиз:



после чего водный слой, содержащий ГТМА, отделяли от органического, содержащего анилин и растворенные в нем ТМА-соли 4-нитрозо-ДФА, 4-нитро-

ДФА, азобензол и феназин. Водный слой концентрировали вакуумной отгонкой воды, и концентрат ГТМА возвращали в начало процесса на стадию конденсации. Входящие в состав органического слоя аммонийные соли 4-нитрозо- и 4-нитро-ДФА каталитически гидрировали водородом и получали смесь анилина (из азобензола) и целевого продукта - 4-АДФА. Так, гидрирование аммонийной соли 4-нитро-ДФА протекает по реакции:



Разработанная нами технология получения 4-АДФА отличается от запатентованной фирмой Флексис, в которой отделение катализатора ГТМА от реакционной массы проводится после стадии гидрирования. При этом выход ГТМА и его возврат снижаются из-за разложения катализатора на стадии гидрирования при повышенных температурах 80÷120°C с образованием триметилamina и метанола по реакции:



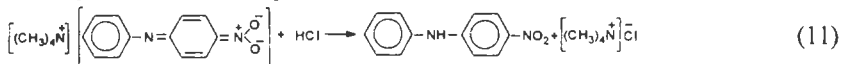
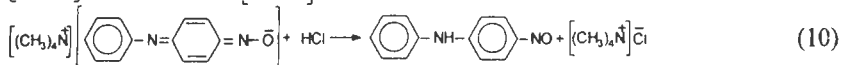
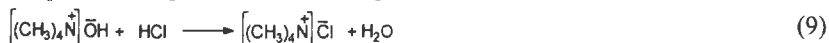
**Определение оптимальных условий способа отделения и очистки ГТМА от продуктов конденсации.** Нами исследованы два варианта отделения катализатора ГТМА из реакционной массы методом водной экстракции. В первом варианте водную экстракцию ГТМА проводили после стадий конденсации и гидрирования, объединяя затем водные экстракты. По данному варианту проверили также степень возврата катализатора ГТМА при использовании для конденсации только свежего, смеси свежего и возвратного (в соотношении 81,5:18,5% мольных) и только возвратного катализаторов. Полученные данные представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что на свежем катализаторе достигается большая конверсия нитробензола (94,4%) и больший возврат катализатора (79,8%) для повторного его использования. При использовании смеси свежего и возвратного катализаторов степень конверсии нитробензола уменьшается до 90,8%, а суммарный возврат катализатора составляет 57,2%. При использовании только возвратного катализатора (без догрузки свежего) степень конверсии нитробензола уменьшается до 74,8%, а суммарный возврат катализатора ГТМА составляет всего 37,5%. Из полученных данных следует, что причиной снижения эффективности возвратного катализатора является, по-видимому, наличие в его составе примесей. С учетом вероятного разложения катализатора на стадии гидрирования при температурах выше 80°C дальнейшие исследования были направлены на проверку возможности отделения и химической регенерации катализатора ГТМА сразу после проведения стадии конденсации.

Таблица 1 - Результаты опытов по рециклу ГТМА из реакционной массы после стадий конденсации и гидрирования

Загрузка катализатора ГТМА	Загружено		Получено со стадии конденсации анилина и нитробензола					Возврат ГТМА после гидрирования		Общий возврат ГТМА	
	НБ, г-моль	ГТМА, г-моль	Конверсия НБ, %	4-нитрозо-ДФА + 4-нитро-ДФА		Возврат ГТМА, %		г-моль	%, возврата	г-моль	%, возврата
				г-моль	выход, % на НБ	г-моль	%, возврата				
Свежий	0,5	0,55	94,4	0,36	72,0	0,23	41,2	0,19	38,6	0,42	79,8
Свежий + возвратный	0,5	0,47+ 0,11	90,8	0,36	64,7	0,20	34,7	0,13	22,5	0,34	57,2
Возвратный	0,45	0,52	74,8	0,27	60,2	0,11	20,5	0,09	17,0	0,19	37,5

Разработанный нами простой одностадийный химический способ отделения катализатора ГТМА от продуктов конденсации в виде ТМАХ заключается в следующем. В реакционную массу после конденсации загружали воду, размешивали 15-20 мин. При этом происходил гидролиз остаточного анилида ТМА с образованием анилина и ГТМА (реакция 6). Далее под слой реакционной массы при 65-70°C постепенно добавляли соляную кислоту (36%) до значения pH 6,5-7,0. Было найдено, что при этих значениях pH происходит нейтрализация избыточной щёлочности реакционной массы и высвобождение катализатора ГТМА в виде ТМАХ. Однако переход полупродуктов 4-нитрозо, 4-нитро-ДФА в соответствующие соли не имеет места, о чем свидетельствовало их отсутствие в отделяемом затем водном слое, в который переходил полученный при такой обработке катализатор в виде ТМАХ:



Полученную двухфазную массу переносили в обогреваемую воронку и отделяли нижний водный слой, содержащий ТМАХ, от верхнего органического. Непосредственно возврат ГТМА в цикл включал также очистку полученного ТМАХ от примесей активированным углем и его обработку раствором едкого калия по реакции (1). Очистку водного раствора ТМАХ проводили, добавляя активный уголь и выдерживая массу 20-30 мин. при перемешивании и темпера-

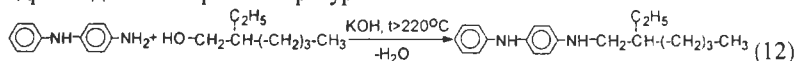


туре 80-85°C. После фильтрования от угля водный раствор очищенного ТМАХ при температуре 20-30°C обрабатывали 50% раствором КОН, взятым эквивалентно количеству добавленной ранее соляной кислоты для перевода ТМАХ в ГТМА, выпавший осадок KCl отфильтровывали. Средний выход по возврату катализатора ГТМА составил 95,5%. Расходная норма ГТМА составила 34,1 кг/т 4-АДФА. Количество рециклов неограниченно. Практически полное отделение катализатора ГТМА после конденсации анилина с нитробензолом позволило далее проводить процесс гидрирования органического слоя, содержащего 4-нитрозо-ДФА и 4-нитро-ДФА, до 4-АДФА в смеси анилина с толуолом в присутствии катализатора Pt/C при более высоких температурах (80-120°C), чем предлагается в патентной литературе, и сократить время этой стадии в 2-3 раза. 4-АДФА выделяли из органического слоя после предварительной отгонки толуола и анилина вакуум-дистилляцией, суммарный выход 4-АДФА составил 92,5%. На основании проведенных исследований предложена принципиальная технологическая схема получения 4-АДФА, отделения и очистки ГТМА, представленная на рис. 1.

Рис. 1 – Принципиальная технологическая схема получения 4-АДФА, отделения и очистки ГТМА: Р1-Р5 – реакторы; ДФ1, ДФ2 – друк-фильтры; Е1–Е8 – мерники

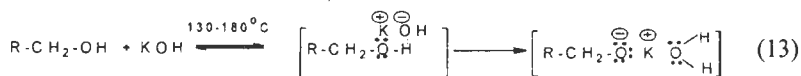
## 2. Усовершенствование технологии процесса получения 8ПФДА

При разработке технологии производства 8ПФДА, основанной на реакции алкилирования 4-АДФА 2-этилгексильовым спиртом (2-ЭГС) в присутствии гидроксида калия при температурах выше 220°C

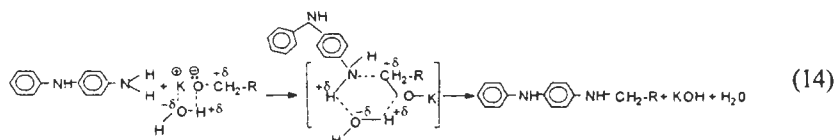


возникла необходимость оптимизации процесса ввиду того, что в этих условиях скорость реакции (12) с течением времени понижалась из-за образования побочных продуктов и уменьшения концентрации исходных реагентов (2-ЭГС и КОН). Для повышения скорости реакции (12) требовалась дозагрузка в реакционную массу этих реагентов и дальнейшее повышение температуры. В известных синтезах аналогов 8ПФДА, например продукта С-789, механизмы алкилирования и образования побочных продуктов не изучались, не все из этих продуктов были идентифицированы. Нами, опираясь на результаты изучения промежуточных и побочных продуктов реакции, закономерностей их образования в зависимости от условий проведения процесса, были определены оптимальные условия промышленного синтеза 8ПФДА. Среди продуктов реакции (12), кроме основного 8ПФДА, качественно с помощью ХМС в отобранных в ходе синтеза пробах реакционной массы найдены 2-этилгексаналь (до 1,0%); 2-этилгексильовый эфир 2-этилгексановой кислоты (не более 0,5%) и продукт алкилирования 4-АДФА в *n*-положение (не более 0,5%).

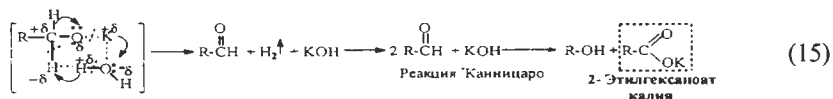
Нами установлено, что ключевой стадией синтеза 8ПФДА, на основе 2-этилгексильового спирта, едкого кали и 4-АДФА является образование 2-этилгексилата калия (алкоголята):



Анализ продукта реакции (13) методом ГЖХ подтверждает это, так как в составе алкоголята калия содержится вода, т.е. алкоголят представляет собой акво-алкоголят. Причем, даже при нагревании до высокой температуры (180°C) аквоалкоголят калия не распадается на воду и алкоголят. Это, по-видимому, связано с образованием поляризованной связи между координационно-ненасыщенным ионом калия алкоголята и молекулами воды в неполярной среде 2-ЭГС. Таким образом, КОН в реакции (12) является не катализатором, а реагентом, а его алкоголят 2-ЭГС, точнее аквоалкоголят - промежуточным продуктом реакции. Очевидно, что из аквоалкоголята калия нельзя получить целевой продукт 8ПФДА за счет реакций ионного обмена. Для ионного обмена в изучаемой системе, по крайней мере, исходной, нет «свободной» воды или иных сильных сольватирующих растворителей, обеспечивающих ионную диссоциацию по связи  $\text{KO}^\ominus\text{CH}_2\text{R}$ . На основании этих аргументов и того факта, что в спиртовом растворе алкоголята калия сохраняется реакционная вода нами сделан вывод, что реакция (12) протекает, как молекулярная, через шестичленное переходное состояние:



Как видно из схемы реакции (14), ее итогом является образование целевого продукта 8ПФДА с выделением гидроксида калия и воды. Экспериментальным подтверждением предполагаемых реакций алкилирования через образование алкоголята калия является установленное нами конкурирующее с основной реакцией алкилирования мономолекулярное разложение алкоголята без участия молекулы 4-АДФА, приводящее к образованию побочного продукта – 2-этилгексаноата калия (2-ЭГК-калия). Схема мономолекулярного разложения алкоголята 2-ЭГС до соли 2-этилгексановой кислоты согласуется с известной из литературы возможностью внутримолекулярного окисления алкогольат-иона  $\text{RO}^-$  до альдегида катионом  $\text{Na}^+$  при высоких температурах. Ясно, что это возможно и в случае иона  $\text{K}^+$ . По аналогии с превращением в системе 4-АДФА + алкогольат калия через 6-членное переходное состояние можно представить следующую схему реакций окисления катионом калия алкогольат-иона 2-этилгексанола в присутствии неотогнанной воды с образованием 2-этилгексанала и водорода:



Очевидно, что, если из алкоголята калия образуется альдегид, то в присутствии щелочи он может диспропорционировать по известной реакции Канницаро до исходного спирта (2-ЭГС) и соли – 2-ЭГК-калия. Как отмечалось, небольшие количества (до 1,0%) 2-этилгексанала были найдены в реакционной массе с помощью ХМС и его малое накопление соответствует схеме (15). Другим подтверждением реакции (15) было качественное определение в газообразных продуктах реакции, отбираемых продувкой азотом в предварительно вакуумированный сосуд, водорода.

С целью поиска условий выделения 8ПФДА с меньшим содержанием примесей, в полученную после алкилирования массу при 90-100°C, загружали воду. После отстаивания в течение 30 мин. получали двухслойную систему, нижний водный слой которой отделяли. Верхний органический слой повторно отмывали новой порцией воды и также отделяли от нижнего водного после отстаивания в тех же условиях. Общее объемное соотношение экстрагируемой реакционной массы и воды составляло 1:1. После отгонки остаточного 2-ЭГС из органического слоя под вакуумом (100 мм.рт.ст.) получали 8ПФДА с выходом 98%. Объединенный водный слой имел щелочную реакцию и после его обработки соляной кислотой до pH 3-5 получали двухслойную систему, состоящую из водного и органического слоев. Водный слой представлял собой раствор хлористого калия. Органический слой по данным ИК-спектроскопии представлял собой карбоновую кислоту (сильная полоса поглощения в области 1712

см<sup>-1</sup>). Методом ХМС установлено, что карбоновой кислотой является 2-этилгексановая кислота (2-ЭГК). Поскольку ее образование происходит при водной отмывке реакционной массы соляной кислотой, очевидно, что она получается из калиевой соли 2-ЭГК (2-ЭКГ-калия), являющейся, таким образом, побочным продуктом реакции (1). Чистую 2-ЭГК с содержанием основного вещества 98% выделяли из органического слоя вакуумной дистилляцией (50 мм.рт.ст.). Полученные данные показали, что в зависимости от условий проведения реакции (12) выход 2-ЭГК может достигать до 30% в расчете на исходный 4-АДФА.

### Совершенствование стадии алкилирования в производстве 8ПФДА

Исходя из того, что ключевой стадией синтеза 8ПФДА является образование алкоголята по реакции (13) для решения задачи по оптимизации процесса был осуществлен струйный режим дозированной подачи заранее приготовленного «горячего» алкоголята калия на расплав 4-АДФА. В этом режиме заранее полученный алкогольат калия при избытке 4-АДФА должен с большей вероятностью вступать с ним в реакцию и, таким образом, ожидалось, что вклад конкурирующего мономолекулярного распада алкоголята в основной стадии реакции будет минимизирован. На рис. 2 представлены зависимости концентрации 4-АДФА от времени в реакции его алкилирования 2-ЭГС для двух различных вариантов проведения процесса: с разовой загрузкой всех реагентов (вариант 1) и струйным режимом дозирования «горячего» раствора алкоголята калия в расплав 4-АДФА (вариант 2) в лабораторном синтезе (объем реактора 0,5 дм<sup>3</sup>) и в промышленном реакторе (объем реактора 5 м<sup>3</sup>) при T=215-230°C.

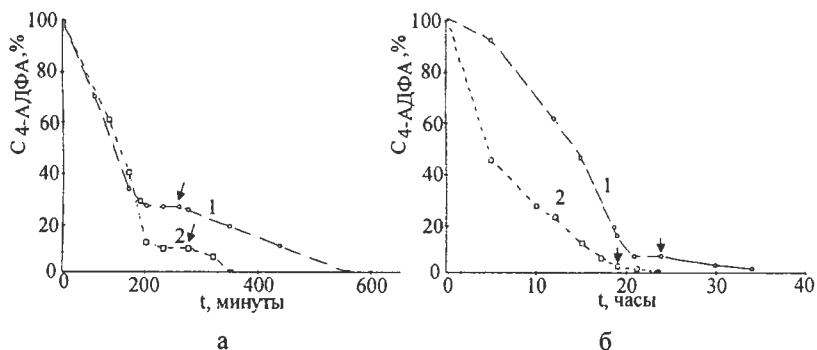


Рис. 2 - Зависимости концентрации 4-АДФА от времени реакции его алкилирования 2-ЭГС в лабораторных (а) и промышленных (б) условиях (215-230°C): 1 - вариант - с разовой загрузкой, 2 - вариант - со струйным дозированием (стрелкой отмечены моменты дополнительного дозирования реакционной смеси алкогольатом калия после остановки реакции)

Из рис. 2б видно, что при использовании режима струйного дозирования «горячего» алкоголята калия в промышленном аппарате, процесс алкилирования за-

канчивается на 7-10 час. быстрее, чем при разовой загрузке всех реагентов. Аналогичная закономерность наблюдалась и при проведении алкилирования в лабораторных условиях (рис. 2а).

На основании сравнения результатов струйного дозирования и разовой загрузки сырья, представленных на рис. 2а и 2б, для промышленной реализации рекомендовано равномерное во времени дозирование алкоголята калия к реакционной массе. В табл. 2 представлены данные по влиянию соотношения 2-ЭГС, 4-АДФА, раствора 2-этилгексилата калия в 2-ЭГС (алкоголята калия) на продолжительность процесса и выход 8ПФДА и 2-ЭГК. Из табл. 2 следует, что оптимальной температурой алкилирования при струйном дозировании является 215-220°C. Этот способ промышленного синтеза 8ПФДА позволил в 1,5 раза снизить длительность процесса, а также существенно уменьшить (на 15%) расходную норму 2-ЭГС, едкого калия на 20%, по сравнению с режимом разовой загрузки всех реагентов.

Таблица 2 – Влияние соотношения 2-ЭГС : 4-АДФА : раствора 2-этилгексилата калия в 2-ЭГС (алкоголята калия) и температуры на продолжительность процесса и выход 8ПФДА и 2-ЭГК на стадии алкилирования при струйном дозировании алкоголята калия в промышленном реакторе объемом 5,0 м<sup>3</sup>

Мольное соотношение 2-ЭГС: 4-АДФА : алкогольат калия	Температура дозирования и выдержки алкогольата, °С	Время, час		Общее время реакции, час	Остаточное содержание 4-АДФА, % **)	Выход 8ПФДА, %	Выход 2-ЭГК, кг/т 8ПФДА
		Время дозирования алкогольата	Время дополн. дозирования алкогольата <sup>*)</sup>				
1,75:1:0,60	210-215	18	-	27	0,8	97,1	131
	215-220	18	-	23	0,6	97,6	138
	220-225	18	3	29	0,9	96,9	147
1,85:1:0,50	210-215	18	-	26	0,9	96,9	120
	215-220	18	-	22	0,6	97,8	126
	220-225	18	3	28	1,1	97,0	135
1,90:1:0,45	210-215	18	-	24	0,9	97,0	100
	215-220	18	-	20	0,5	97,9	105
	220-225	18	3	26	1,0	96,8	121
1,95:1:0,40	210-215	18	-	26	1,0	97,0	98
	215-220	18	-	23	0,7	97,3	102
	220-225	18	3	28	0,9	97,0	115
2,0:1:0,35	210-215	18	-	28	1,1	96,7	97
	215-220	18	-	25	0,8	97,0	101
	220-225	18	4	29	1,2	96,9	110

<sup>\*)</sup> Загружен алкогольат калия в количестве 10% от исходного количества.

<sup>\*\*) Норма ≤ 1,5%</sup>

На рис.3 представлена принципиальная схема разработанного процесса получения 8ПФДА, включающая выделение побочного образующегося товарного продукта - 2-ЭГК. Представленная схема включает основные технологиче-

ские стадии процесса: алкилирование 4-АДФА 2-этилгексанолам, отмывку К-соли 2-ЭГК, разделение слоев и выделение 8ПФДА отгонкой 2-ЭГС из органического слоя. Из водного слоя после нейтрализации К-соли 2-ЭГК соляной кислотой отделяется свободная 2-ЭГК, которую далее очищают перегонкой, достигая чистоты продукта на уровне 98-99%. Разработанный процесс реализован в промышленном масштабе на ОАО «Химпром», г. Новочебоксарск. Производимый продукт носит товарное название Антиоксидант С-789 (Новантокс 8ПФДА) и выпускается по ТУ 2492-465-05763441-2004 с изм.1,2.

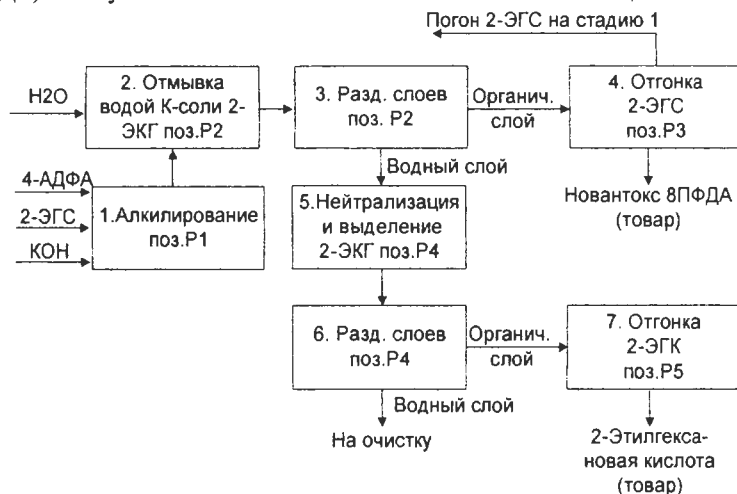


Рис.3 - Принципиальная схема получения 8ПФДА:  
P1, P2, P3, P4, P5 - реакторы синтеза

В табл. 3 приведены данные по расходным нормам сырья для получения 1 т 8ПФДА в режиме струйного дозирования алкоголята и разовой загрузки всех реагентов.

Таблица 3 – Расходные нормы сырья в режимах струйного дозирования алкоголята 2-ЭГС и разовой загрузки всех реагентов для получения 1 т 8ПФДА

Наименование сырья	масс. доля, %, не менее	Расход сырья, кг	
		при струйном дозировании алкоголята	при разовой загрузке реагентов
4- АДФА	99,0	625	642
Калия гидроокись	95,0	90	108
2-ЭГС	99,0	649	750
Попутная продукция			
2-Этилгексановая кислота	98,0	105	150

В приложении к диссертации представлен материальный баланс по основным стадиям производства 8ПФДА и расходные нормы по сырью. Расчеты показали, что экономический эффект от внедрения нового способа получения N-2-этилгексил-N'-фенил-*n*-фенилендиамин (8ПФДА) алкилированием 4-аминодифениламина (4-АДФА) 2-этилгексанолам (2-ЭГС), основанного на режиме струйного дозирования алкоголята 2-ЭГС по сравнению с разовой загрузкой всех реагентов, складывается из экономии основных видов сырья, выпуска попутной товарной продукции 2-ЭГК и составит 9,7 тыс.руб/т 8ПФДА.

### 3. Исследование эффективности 8ПФДА в качестве антиоксиданта каучуков и резин

**Изучение эффективности 8ПФДА в каучуке СКИ-3.** В табл. 4 представлены результаты исследования эффективности 8ПФДА в качестве АО каучука СКИ-3 в сравнении с отечественными АО С-789 и АФФА-1 и зарубежными АО - твердым ДФФД и жидкими Сантофлексом 134, Флексом 11Л, Дусантоксом Л. Как видно из табл. 4, при исследовании механохимической деструкции в условиях, близких к условиям переработки каучука на оборудовании сушки каучука в процессе его производства (экструдер пластикордера Брабендер, 200°C) и на резиномесительном оборудовании производства шин – (смешение в пластикордере Брабендер при 125°C) наблюдалось преимущество 8ПФДА при всех использованных дозировках по сравнению с Дусантоксом Л и другими АО по сохранению вязкости каучука.

Таблица 4 - Оценка эффективности АО (0,2% масс.) в СКИ-3

Показатели стабильности	Антиоксиданты						
	8 ПФДА	ДФФД	Дусантокс Л	Сантофлекс 134	С-789	АФФА-1 <sup>***</sup>	Флексон 11 Л
Степень пластикации <sup>*)</sup>	1,004	1,085	1,099	1,099	1,099	1,101	1,120
Скорость пластикации <sup>**)</sup>	0,0002	0,004	0,005	0,005	0,005	0,005	0,006

<sup>\*)</sup> характеризует изменение пластичности каучука при термомеханической деструкции;

<sup>\*\*)</sup> характеризует интенсивность пластикации каучука при термомеханической деструкции;

<sup>\*\*\*)</sup> дозировка 0,6% масс., согласно ГОСТ 14952

В табл. 5 приведены результаты исследования, проведенные в НТЦ ОАО «Нижнекамскнефтехим», вязкости образцов промышленных партий каучука СКИ-3, заправленных Дусантоксом Л, ДФФД и 8ПФДА, при его хранении и транспортировке в виде брикетов, помещенных на европалеты в ж/д вагоны в летний период.

Таблица 5 - Вязкость по Муни (М) образцов СКИ-3, заправленных различными АО до и после различных видов термоокислительного воздействия

АО, дозировка 0,20-0,22% масс.	Вязкость, ед. Муни			
	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	
			Наружный слой	Внутренний слой
8 ПФДА	71,0	67,3	66,3	69,0
Дусантокс Л	70,4	62,7	55,0	78,2
ДФФД	72,0	55,9	43,1	72,0

Примечание: M<sub>1</sub> – вязкость исходного каучука, M<sub>2</sub> и M<sub>3</sub> - вязкости каучука после выдержки при 80°C в течение 7 суток в свободном и сжатом состояниях (M<sub>2</sub>) и сжатым в струбине (M<sub>3</sub>), M<sub>3</sub> моделирует укладку брикетов СКИ-3 на палеты при транспортировке в вагонах лесом.

Из табл. 5 следует, что меньшие изменения вязкости в наружных и внутренних слоях сжатого блока каучука, наблюдаются для образца СКИ-3 с 8ПФДА. Нами выдвинут и подтвержден механизм, объясняющий преимущества 8ПФДА в сохранении вязкости СКИ-3 при хранении по сравнению с другими АО. Этот механизм основан на меньшей вероятности образования 8ПФДА по сравнению с другими АО донорно-акцепторных комплексов между АО и ионами титана в остатках катализатора полимеризации. Этому способствует наличие в 8ПФДА 2-этилгексильного заместителя, создающего стерические препятствия. Образование таких комплексов препятствует более полной отмывке и дезактивации ионов титана, вызывающих деструкцию в наружных слоях каучука, диффузионно-доступных для кислорода воздуха, и сшивание во внутренних слоях брикетов каучука во время их хранения и транспортировки.

Изучение эффективности порошковых композиций 8ПФДА в качестве стабилизаторов резин. Нами изготавливались порошковые композиции 8ПФДА-П на основе 8ПФДА и минеральных наполнителей: белой сажи БС-120, химически осажденного мела, каолина и др. Для этого была разработана технология смешения жидкого 8ПФДА с наполнителями. В ходе испытаний 8ПФДА-П установлено, что при их хранении происходит снижение в них содержания 8ПФДА. Методами ХМС и ЭПР показано, что при контакте с кислородом воздуха 8ПФДА окисляется с образованием 3-гептанона и нитроксильных радикалов, которые рекомбинируют в устойчивые соединения. Нами изучено влияние различных добавок на повышение стабильности 8ПФДА-П при хранении. Показано, что эффективными являются добавки от 1 до 5% масс. трансформаторного масла И-20А или от 1 до 3% масс. АО из класса пространственно экранированных фенолов (Агидол-1). Однако самым эффективным оказалось исключение контакта 8ПФДА-П с кислородом воздуха, для чего требуется достаточно герметичная упаковка продукта.

В табл. 6 представлены результаты испытаний порошкового 8ПФДА-П (8ПФДА (50%) + БС-120 (50%)) в рецептуре резины для разделительной диафрагмы погружного электронасоса нефтяных скважин на основе маслостойкой резины из бутадиен-нитрильного каучука СКН-26, работающей в тяжелых ус-



ловиях эксплуатации. В этой рецептуре 3 масс. ч. Диафена ФП заменили на 4 масс. ч. 8ПФДА-П. При этом стабильность опытной резины по всем показателям до и после старения в жестких условиях оказалась выше, чем для серийной резины.

Таблица 6 - Свойства резины на основе СКН-26, содержащей Диафен ФП и 8ПФДА-П

Стабилизатор	Тип резины	
	Серийная	Опытная
Диафен ФП	3 масс. ч.	-
8ПФДА-П	-	4 масс. ч.
Свойства резин (вулканизация: 9 мин при 175°C)		
Равновесная степень набухания в ацетоне, $Q_{\infty}$ , %	141,3	146,3
То же после старения при 125°C, 72 час	103,7	122,9
Условная прочность при растяжении, 23°C, МПа	12,5	13,3
То же после теплового старения при 125°C, 72 час	13,0	18,8
Относительное удлинение при разрыве, %	615	635
То же после старения на воздухе при 125°C, 72 час	185	330
Накопление остаточной деформации сжатия после старения на воздухе при 125°C, 72 час, %	49,8	40,5
То же после теплового старения на воздухе при 180°C, 24 час, %	70,7	61,8

В табл. 7 приведены результаты испытаний 8ПФДА-П (8ПФДА (50%) + БС-120 (50%)), взятого в дозировке 4,0 масс. ч взамен 2 масс. ч. стабилизатора Нафтам-2, в рецептуре обувной резины на основе комбинации каучуков СКИ-3 и СКД. Как видно по комплексу упруго-эластических свойств до и после теплового старения опытная резина не уступает серийной, а по сопротивлению раздиру превосходит ее.

Таблица 7 – Свойства обувной резины, содержащей Нафтам-2 и 8ПФДА-П

Стабилизатор	Норма по НТД	Серийная	Опытная
Нафтам-2		2,0	-
8ПФДА-П		-	4,0
Свойства резин (вулканизация: 30 мин при 155°C)			
Условная прочность при растяжении, МПа, н/м	10,5	14,5	13,1
Относительное удлинение при разрыве, %, н/м	350	410	474
Сопротивление раздиру, кН/м	50	62,2	70,9
То же после теплового старения при 100 °C, 72 часа			
Условная прочность при растяжении, МПа, н/м	10,0	10,9	10,7
Относительное удлинение при разрыве, %	300	400	420
Сопротивление раздиру, кН/м	45,0	51,8	65,0

## ВЫВОДЫ

1. Разработан новый промышленный способ получения N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамин (8ПФДА) алкилированием 4-аминодифениламина (4-АДФА) 2-этилгексанолом (2-ЭГС) с установлением оптимальных условий процесса в режиме струйного дозирования алкоголята 2-ЭГС к 4-АДФА при температуре 215-220°C, что позволило в 1,5 раза снизить длительность процесса, количество побочно образующейся 2-этилгексановой кислоты (2-ЭГК), уменьшить расходную норму 2-ЭГС на 15%, едкого калия на 20%, по сравнению с режимом разовой загрузки всех реагентов.

2. Показано, что образование 2-этилгексаноата калия (2-ЭГК-калия) - побочного продукта производства 8ПФДА происходит по реакции, конкурирующей с основной реакцией алкилирования, за счет мономолекулярного разложения алкоголята 2-ЭГС без участия 4-АДФА. Разработан промышленный способ получения товарного продукта - 2-ЭГК из отходного 2-ЭГК-калия, позволяющий совместно с экономией исходного сырья при струйном дозировании снизить себестоимость 8ПФДА на 6-7% по сравнению с режимом разовой загрузки всех реагентов.

3. Разработан способ получения 4-АДФА конденсацией анилина с нитробензолом, основанный на новой технологии регенерации катализатора – гидроокиси тетраметиламмония (ГТМА), путем обработки реакционной массы соляной кислотой с выделением ТМАХ, его очисткой и взаимодействием с КОН с образованием ГТМА.

4. Показана высокая эффективность 8ПФДА в качестве АО для СКИ-3, проявляющаяся в незначительном изменении на 3 и 7% вязкостей внутреннего и наружного слоев брикетов СКИ-3, содержащих 8ПФДА, по сравнению с возрастанием вязкости внутреннего на 10-12% и уменьшением вязкости наружного на 20-40% слоев брикетов СКИ-3 с импортными АО, после их хранения и транспортирования в летний период.

5. Установлена эффективность использования разработанных на основе 8ПФДА и минеральных наполнителей порошковых композиций в качестве стабилизаторов, повышающих стойкость резин для РТИ и шин к тепловому старению на воздухе на 10-15% по сравнению с Диафеном ФП и Нафтамом-2.

6. Разработанная технология получения 8ПФДА реализована в промышленном масштабе на ОАО «Химпром» (г. Новочебоксарск). 8ПФДА широко используется в качестве антиоксиданта в крупнотоннажных производствах СКИ-3 (ОАО «Нижнекамскнефтехим», ОАО «Синтез-Каучук» г. Стерлитамак, ООО «Тольяттикаучук») и в производстве растворного ДССК (ОАО «Воронежсинтезкаучук»). Порошковые композиции 8ПФДА внедрены в производство обувной резины на ОАО «Чебоксарское ПО им. В.И. Чапаева» и проходят опытно-промышленные испытания в производстве шин на ОАО «Кордиант».

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

### Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций

1. Кавун С.М. О возможности импортозамещения диафена ФП на Новантокс П в резинах для шин и РТИ / С.М. Кавун, Ю.В. Винокуров, А.А.Соколовский // Каучук и резина. - 2009. - №5. - С. 12-18.
2. Винокуров, Ю.В. Разработка процесса получения N-2-этилгексил-N'-фенил-*n*-фенилендиамина на основе исследования особенностей его синтеза в лабораторных и промышленных условиях / Ю.В.Винокуров, С.М. Кавун, Н.И. Кольцов // Вестник Казан. технол. ун-та. - 2011. - №15. - С. 48-56.
3. Винокуров, Ю.В. Новый способ регенерации гидроксида тетраметиламмония - катализатора конденсации анилина с нитробензолом в синтезе 4-аминодифениламина / Ю.В. Винокуров, С.М. Кавун, С.А.Селезнева, Н.В. Мартынов, Н.И. Кольцов // Вестник Казан. технол. ун-та. - 2012. - №1. - С. 34-42.
4. Винокуров, Ю.В. / Изучение макроскопических стадий и механизма промышленного синтеза антиоксиданта для каучуков и резин N-2-этилгексил-N'-фенил-*n*-фенилендиамина (8ПФДА) / Ю.В. Винокуров, С.М. Кавун, Н.И. Кольцов // Бутлеровские сообщения. - 2011. - №8. - Т.25. - С. 125-126.

### Патенты, заявки, научные статьи в сборниках и материалах конференций

1. Пат. 2293077 РФ, МПК C07C211/51, C07C 211/55. Способ получения N-алкил-N<sup>1</sup>-фенил- или N,N<sup>1</sup>-диалкил- *n* -фенилендиаминов (варианты) / М.С. Яскова, Ю.В. Винокуров, В.Б. Вязовой, А.И. Ефремов, В.М. Филиппов, С.М. Кавун // - № 2005123571/04; заявл. 25.07.2005; опубл. 10.02.2007.
2. Патент 2362767 РФ, МПК C07C211/51, C07C211/55, C07C209/16. Способ получения N-2-этилгексил-N'-фенил-*n*-фенилендиамин/ Ю.В. Винокуров, В.М. Филиппов, С.М. Кавун, В.А. Иванов, М.С. Яскова // - № 2007147309/04; заявл. 18.12.2007; опубл. 27.07.2009.
3. Патент 2373190 РФ, МПК C07C211/51, C07C211/55, C07C209/16. Способ получения N-2-этилгексил-N'-фенил- *n* -фенилендиамин и выделения товарной 2-этилгексановой кислоты из отходов производства N-2-этилгексил-N'-фенил- *n* -фенилендиамин / Ю.В. Винокуров, В.М. Филиппов, С.М. Кавун, В.А. Иванов, М.С. Яскова // - № 2007147336/04; заявл. 18.12.2007; опубл. 20.11.2009.
4. Патент № 2293723 РФ МПК<sup>7</sup> C07C211/55, 07C209/38. Способ получения 4-аминодифениламина / Н.В. Мартынов, С.М. Кавун, С.А. Селезнева, Ю.В. Винокуров // - № 2005137907/04; заявл. 05.12.2005; опубл. 20.02.2007.
5. Положительное решение по Заявке РФ №2010146340/04 от 02.04.2012. C07C211/51, C07C211/55, C07C 209/16. Способ получения N-2-этилгексил-N'-фенил-*n*-фенилендиамин / Ю.В. Винокуров, В.М. Филиппов, О.Б. Капитонов // - Заявл. 13.11.2010.

102

6. Кавун, С.М. Новантокс 8 ПФДА – лучший антиоксидант для заправки каучука СКИ-3 / С.М. Кавун, Ю.В. Винокуров, А.И. Ефремов, И.Г. Ахметов, Н.М. Евтишина, В.Н. Борисенко, Э.А. Тульчинский // Мир шин. – 2006. – №8. – С. 14 – 22.

7. Кавун, С.М. Новантокс П (порошок) – перспективы применения антиоксиданта каучуков в производстве РТИ и шин / С.М. Кавун, Ю.В. Винокуров, В.Г. Фроликова, Н.Ф. Ушмарин, Л.Ф. Манаева // Мир шин. - 2008. - №9. – С. 19 – 24.

8. Кавун, С.М. Новантокс 8 ПФДА - новая модификация отечественного жидкого антиоксиданта для СК / С.М. Кавун, Ю.В. Винокуров, А.И. Ефремов, Н.М. Евтишина, А.Г. Сахабутдинов // XI Международная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность: Сырье, материалы, технологии». ООО «НТЦ «НИИШП». Тезисы докладов. М.: - 2005. - С. 81.

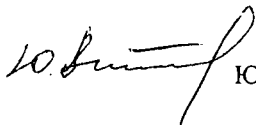
9. Кавун, С.М. Новантокс 8 ПФДА - лучший антиоксидант для заправки каучука СКИ-3 / С.М. Кавун, Ю.В. Винокуров, А.И. Ефремов, И.Г. Ахметов, Н.М. Евтишина, В.Н. Борисенко, Э.А. Тульчинский // XII Международная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность: Сырье, материалы, технологии». ООО «НТЦ «НИИШП». Тезисы докладов. М.: - 2006. - С. 105-106.

10. Кавун, С.М. Новантокс 8 ПФДА – итоги освоения и перспективы применения в промышленности СК / С.М. Кавун, Ю.В. Винокуров, А.И. Ефремов // XIII Международная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии». ООО «НТЦ «НИИШП». Тезисы докладов. М.: - 2007. - С. 156-158.

11. Кавун, С.М. Новантокс П (порошок) – перспективы применения антиоксиданта каучуков в производстве РТИ и шин / С.М. Кавун, Ю.В. Винокуров, В.Г. Фроликова, Н.Ф. Ушмарин, Л.Ф. Манаева // XIV Международная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии». ООО «НТЦ «НИИШП». Тезисы докладов. М.: - 2008. - С. 110-111.

12. Кавун, С.М. О возможности импортозамещения диафена ФП на Новантокс П в шинах и РТИ / С.М. Кавун, Ю.В. Винокуров, А.А. Соколовский // XV Международная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии». ООО «НТЦ «НИИШП». Тезисы докладов. М.: - 2009. - С. 130-132.

Соискатель



Ю.В. Винокуров

Заказ 207

Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория КНИТУ, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68